

M

MONÓMEROS AROMÁTICOS HALLADOS EN LOS LICORES RESIDUALES Y RECUPERADOS DEL PULPADO HIDROALCOHÓLICO DE *EUCALYPTUS GRANDIS*

Núñez, Carlos Eduardo

Programa de Investigación de Celulosa y Papel. Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300.
Posadas, Misiones, Argentina. Correo electrónico: c_e_nunez@fceqyn.unam.edu.ar

AROMATIC MONOMERS IN SPENT LIQUORS OF EUCALYPTUS GRANDIS HYDRO-ALCOHOLIC PULPING

ABSTRACT

Aromatic substances of hydro alcoholic pulping spent liquors were studied to understand sub products and physical properties behavior. Spent liquor was prepared to perform a qualitative chromatographic analysis. Eighteen substances were found in the spent liquor, and twelve passed to the distilled liquor. Not all peaks were identified. Four principal substances were found in the spent liquor: sinapaldehyde, coniferaldehyde, siringaldehyde and vanillin. Derived acids of the last two compounds also appeared, and p-hydroxibenzoic acid. Siringaldehyde and vanillin were the substances mostly taken by the steam, but cinamic structure aldehydes were not found.

KEY WORDS (IPST Thesaurus): spent liquors, organosolv pulping, monomers, liquid chromatography, vanillin.

RESUMEN

La observación cualitativa de las características físicas de los licores residuales hidroalcohólicos y sus productos de recuperación, motivó a realizar un estudio de las sustancias aromáticas que contenían. A partir de un licor residual realizado *ex profeso*, se efectuó un análisis cromatográfico cualitativo del mismo y de los licores recuperados por destilación. Se hallaron dieciocho sustancias en el licor, de las cuales doce pasaron por arrastre a los destilados de la recuperación del alcohol. No se identificaron todos los picos hallados. Las cuatro sustancias principales encontradas en el licor residual fueron sinapaldehído, coniferaldehído, siringaldehído y vainillina, hallándose también los ácidos derivados de los dos últimos y el ácido p-hidroxibenzoico. Las dos sustancias principales arrastradas por el vapor fueron siringaldehído y vainillina, faltando en este caso los aldehídos de estructura cinámica.

PALABRAS CLAVES (Según el tesoro de IPST): pulpado organosolv, licor residual, monómeros, cromatografía líquida, vainillina.

INTRODUCCIÓN

Durante las operaciones de recuperación de los licores residuales de los pulpados hidroalcohólicos se observan fenómenos que llevan a suponer la existencia de sustancias aromáticas en los licores residuales. El más conspicuo es el olor propio de los destilados del proceso de recuperación del etanol, que es distinto al de este solvente puro y al del furfural que se forma durante la cocción por deshidratación de las pentosas.

Cuando se realiza dicha recuperación por un proceso de destilación simple, es decir sin rectificación, se puede observar que los destilados sucesivos van cambiando a medida que las fracciones se enriquecen en agua. Las variaciones se pueden medir de manera cualitativa por medio de reacciones específicas de las distintas funciones químicas.

Las primeras, ricas en etanol, dan solamente la reacción del furfural; pero a partir de cierto punto esta sustancia disminuye su cantidad, y comienzan a dar positivo las reacciones específicas de los productos de la degradación de la lignina, como las de los grupos siringilo y cinamilo.

Como una introducción al análisis de dichas sustancias se realizaron inicialmente algunas pruebas de separación del extracto clorofórmico de los licores residuales, por cromatografía sobre papel.

A través de ella, y utilizando diversas reacciones de color, se obtuvieron entre cuatro y seis manchas según los casos. Por medio de los patrones correspondientes, se identificaron las cuatro principales como sinapaldehído, coniferaldehído, siringaldehído y vainillina, en ese orden de concentración, que estimativamente conformaban un 90% de la superficie de las manchas separadas.

En una segunda instancia se separaron los extractos clorofórmicos por cromatografía líquida de alta performance, por la que se separaron veintidos sustancias, algunas de las cuales fueron identificadas, quedando un sesenta por ciento del área total de los picos sin reconocer.

Aunque existen trabajos realizados sobre los monómeros y oligómeros aromáticos formados en la degradación de la lignina [1–6], no se han encontrado referencias relativas a las condiciones del pulpado hidroalcohólico, es decir, temperaturas mayores de 175°C, dos a cuatro horas de cocción y baja acidez.

Tampoco se han encontrado antecedentes sobre el arrastre con vapor de dichas sustancias monoméricas, ya sea en procesos de pulpado convencionales o en los de carácter organosolv.

La caracterización y cuantificación de estos monómeros aromáticos, aparte de ser de interés como variable de proceso en sistemas donde el alcohol se recicla inde-

finidamente, pueden tener, además, importancia para la elaboración de subproductos del proceso principal.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó una operación de pulpado de características tomadas como tipo en un trabajo previo [7], con la que se llega a un rendimiento de 48% y un n° de kappa de aproximadamente 40, con *chips* de dimensiones reducidas de *Eucalyptus grandis*.

Las condiciones de pulpado fueron: licor conformado de agua y etanol azeotrópico en partes iguales en volumen; pH inicial 6,8; relación licor-madera 6,0; tiempo hasta temperatura máxima 90 minutos; tiempo en temperatura máxima 120 minutos, temperatura máxima 185 °C.

Terminada la cocción, se escurrió el licor residual y se lavaron los *chips* con porciones de alcohol, para disolver las fracciones de lignina precipitada, y estos lavados se juntaron con el licor original. A continuación se destiló a presión atmosférica, midiendo en el destilado la presencia de productos de degradación de la lignina, por medio de la reacción del floroglucinol y de Mäule, que dan positivo para los grupos siringilo y cinamilo respectivamente. Ello hizo descartar las fracciones de punto de ebullición menores de 92°C. Al llegar a este estado la mayor parte de la lignina está precipitada. La destilación se continuó hasta quedar un pequeño residuo de líquido en el balón.

Se extrajo con cloroformo en ampolla de decantación, el residuo de la destilación, “Extracto A”, y el destilado de punto de ebullición mayor de 92°C, “Extracto B”. En ambos se evaporó el solvente a presión reducida.

Para su inyección en el cromatógrafo se redisolviéron en etanol azeotrópico grado HPLC, y se filtraron por membrana de 20 μ .

Análisis cromatográfico

Para las separaciones cromatográficas por HPLC se utilizó como base la técnica de Chen, utilizada para la determinación de los productos de oxidación de lignina con nitrobenzeno [8]. Se utilizó como eluyente una mezcla de acetonitrilo-agua 1:8 más 1% de ácido acético, trabajando con columna C18 de 30 cm, a temperatura ambiente, un caudal de 2 ml/min y detector UV a longitud de onda de 280 μ m.

Se utilizaron trece sustancias de referencia, todas de grado comercial, que se purificaron por sucesivas cristalizaciones en etanol o mezclas de etanol-agua, secándose a temperatura ambiente bajo vacío.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del extracto "A" del licor residual

El cromatograma HPLC del extracto "A" del licor de cocción separó dieciocho sustancias, de las cuales se pudieron identificar siete, habiendo dos más de caracterización no segura, Figura N° 1. Ello abarcó aproximadamente el 70% de la superficie total de los picos. De las que no fueron identificadas destacan los picos n.º 1 y 7 por su magnitud.

El n.º 1 posee tiempo de retención similar al de los ácidos fórmico y acético, que en las condiciones de las experiencias apenas se resuelven apareciendo en tiempos semejantes.

El ácido acético podría formarse por oxidación del etanol y desacetilación de las hemicelulosas, y el áci-

do fórmico se produce por desmetoxilación de la lignina.

Sin embargo, dado el muy bajo valor de las absorptividades de dichos ácidos, un pico de esas dimensiones implicaría una concentración incompatible con las titulaciones de neutralización realizadas y el pH del licor residual que fue de 4,0.

El pico n.º 2, identificado como debido al furfural, es dudoso. Una solución de dicha sustancia recién destilada, hervida a reflujo media hora, dio un cromatograma con varios picos casi superpuestos, de tiempos de retención en el rango del n.º 2.

Otra experiencia consistente en alcalinización del licor residual, extracción con cloroformo y posterior acidificación y nueva extracción, para eliminar selectivamente la sustancia, redujo inesperadamente la concentra-

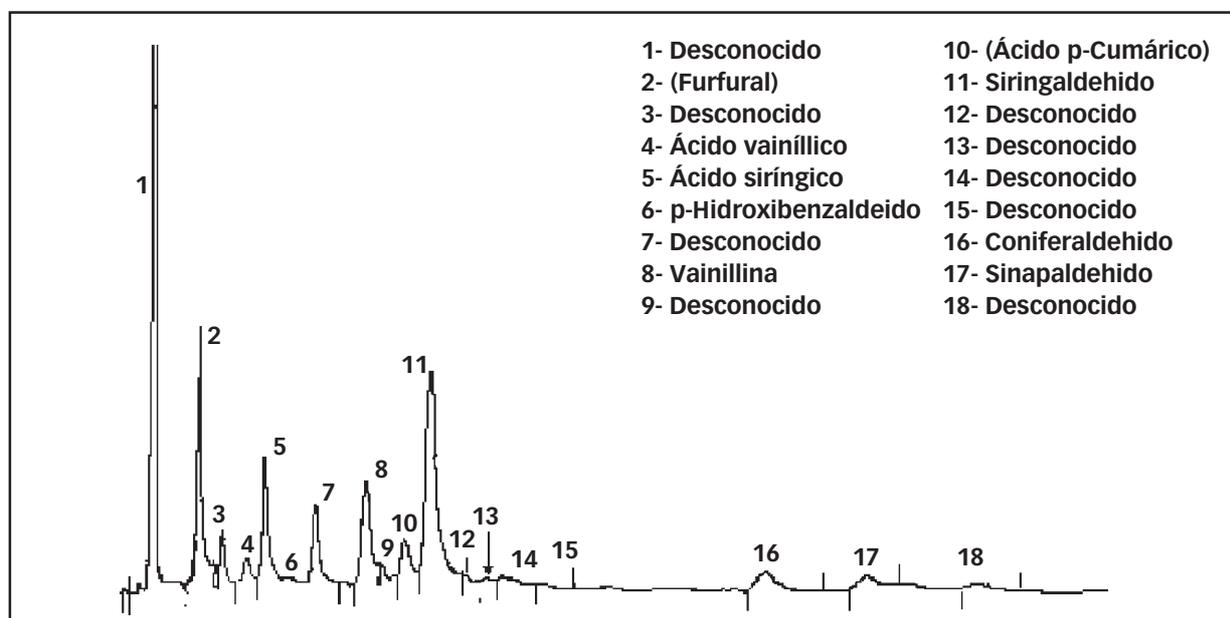


FIGURA N° 1: cromatograma del extracto clorofórmico del licor residual de cocción hidroalcohólica de *Eucalyptus grandis*.

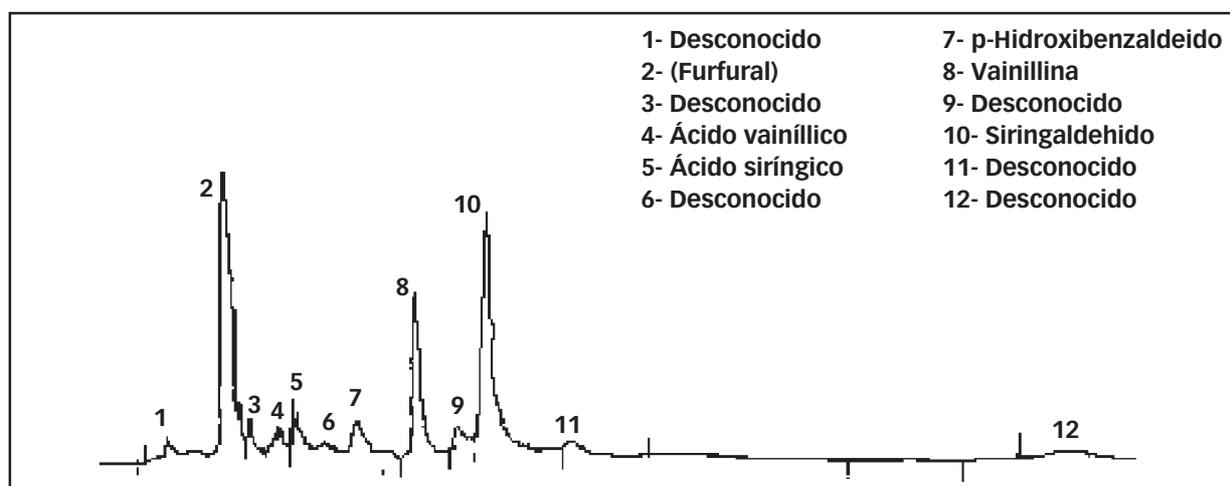


FIGURA N° 2: cromatograma del extracto clorofórmico de las fracciones destiladas ricas en agua del licor residual de cocción hidroalcohólica de *Eucalyptus grandis*.

ción de varios de los picos, manteniendo la incertidumbre sobre la identificación.

Comparando los resultados de trabajos de hidrólisis de madera, [3, 5, 6], falta solamente un grupo de sustancias siempre presentes en los mismos, que son las cetonas de Hibbert, es decir aquellas con cadenas laterales propilo y núcleos aromáticos H, G o S, con grupos carbonilos e hidroxilo en posiciones α y β . Por su tamaño molecular y polaridad, podrían corresponderse con el rango de tiempos de retención de los picos 12 al 15.

La sustancia representada por el pico n.º 18, de tiempo de retención superior al del coniferaldehído y el sinapaldehído, podría corresponder a un dímero de la degradación de la lignina.

Análisis del extracto del destilado acuoso "B"

El análisis cromatográfico del extracto clorofórmico del destilado "B" rico en agua separó doce sustancias de las dieciocho que había en el licor residual de la cocción hidroalcohólica, Figura n.º 2.

Dentro de las identificadas fueron arrastradas por el vapor de agua los ácidos vainílicos y siríngicos y el p-hidroxibenzaldehído, la vainillina y el siringaldehído. Por el contrario, se observa la ausencia de los aldehídos cinamílicos, es decir el coniferaldehído y el sinapaldehído. Faltan también algunos picos grandes como los n.º 1 y 7 del licor residual.

La existencia de estas sustancias en el destilado de la recuperación del alcohol, significa por un lado que van a existir fenoles monoméricos, tanto en la fase acuosa rica en azúcares fermentescibles como posiblemente en el licor de cocción, si se utiliza este proceso de manera industrial.

La proporción en uno y otro dependerá de la forma de recuperación puesto que, como ya se dijera, los fenoles destilan cuando la composición del destilado alcanza a tener una cantidad suficiente de agua.

Si bien el alcance de este trabajo no abarcó la determinación cuantitativa, una estimación hecha para los cuatro principales monómeros hallados de la degradación de la lignina, es decir sinapaldehído, coniferaldehído, siringaldehído y vainillina, teniendo en cuenta la masa del extracto clorofórmico recuperado, da como resultado que la cantidad de los mismos puede rondar en 1,5% sobre madera.

De confirmarse este nivel de formación, la existencia de estas sustancias debería estudiarse, tanto por su implicancia dentro del licor de cocción como en su utilización, como subproducto del pulpado hidroalcohólico.

Es interesante destacar que durante la realización de un trabajo sobre pulpado hidroalcohólico del bagazo de la caña de azúcar [9] para obtener pulpa química, en el que el lavado de las pulpas obtenidas en microdigestores fue realizado de forma múltiple en un equipo tipo *soxhlet*, estas sustancias llegaron a precipitarse como una masa de cristales blancos.

CONCLUSIONES

Se hallaron dieciocho sustancias fenólicas en el licor residual del pulpado hidroalcohólico de *Eucalyptus grandis* estudiado, trece de las cuales pasaron al destilado en el proceso de recuperación del alcohol, en las fracciones ricas en agua.

En el licor residual, las cuatro sustancias más abundantes fueron sinapaldehído, coniferaldehído, siringaldehído y vainillina, existiendo también dos ácidos derivados de las mismas; el ácido siríngico y el vainílico, además del p-hidroxibenzoico.

En los destilados, las dos sustancias principales fueron siringaldehído y vainillina, sus ácidos correspondientes y p-hidroxibenzaldehído.

Se estimó que la cantidad producida de los cuatro aldehídos principales fue de 1,5% sobre madera. ●

REFERENCIAS

1. Goldshmid, O. *Aqueous Hydrolysis of Lignin*. TAPPI Vol. 38 N° 2, pp. 728, 1955.
2. Pearl, I. A.; Beyer, D. L.; Johanson, B.; Wilkinson, S. *Alkaline Hydrolysis of Representative Hardwoods*. TAPPI, Vol. 40, N°5, p. 374, 1957.
3. Stanek, D. A. *A study of the Low-Molecular Weight Phenols Formed upon the Hydrolysis of Aspenwood*. TAPPI Vol. 41, N°10, p. 601, 1958.
4. Enkvist, T.; Turunen, J.; Ashorn, T. *The Demethylation and Degradation of Lignin or Spent Liquors by Heating with Alkaline Reagents*. TAPPI Vol. 45, N°2, p. 128, 1962.
5. Nimz, H. *Der Abbau des Lignins durch Schonende Hydrolyze*. Holsforschung Bd 20, (1966). H.4.
6. Klemola, A. *Steam Hydrolysis of Birchwood, Part III. Investigation of Low-Molecular Aromatic Degradation Products*. Suomen Kemistilehti. B 41. 1968.
7. Núñez, C. E. *Pulpado Hidroalcohólico de Eucalyptus grandis: Deslignificación, Catalizadores, Ligninas*. ATIPCA. Proceedings del 24° Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel. Buenos Aires. 1988. Tomo I, p. 213 a 223.
8. Chen, C. I. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Series in Wood Science. Heidelberg 1992, p. 301.
9. Núñez, C. E.; Ferreira, J. *Pulpado Hidroalcohólico de Bagazo: Cinética, Deslignificación y Retención de Polisacáridos*. Proceedings del 27° Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel. ATIPCA. Buenos Aires. 1991, p. 189 a 204.